



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

REC'D 15 APR 2004

WIPO

PCT

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 24 MARS 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

INPIINSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*03

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 • F / 210502

REMISE DES PIÈCES DATE 14 JAN 2003 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0300350 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 14 JAN. 2003		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE ■ ATOFINA DEPARTEMENT PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE Monsieur Tarek SARRAF 4-8 Cours Michelet LA DEFENSE 10 92091 PARIS LA DEFENSE ■	
Vos références pour ce dossier (facultatif) AM 1914/TS			
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	Date
Demande de brevet initiale		N°	Date
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) COMPOSITIONS THERMOPLASTIQUES RENFORCEES AUX CHOCS COMPRENANT UN POLYAMIDE ET UN COPOLYMERE A BLOCS.			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		ATOFINA	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN		3 1 9 6 3 2 7 9 0	
Code APE-NAF			
Domicile ou siège		Rue 4-8 Cours Michelet Code postal et ville 92 091 PUTEAUX Pays FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)		01 49 00 80 80 N° de télécopie (facultatif) 01 49 00 80 87	
Adresse électronique (facultatif)			
		<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	

Remplir impérativement la 2^{ème} page

**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 2/2

BR2

REMISE DES PIÈCES DATE 14 JAN 2003 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0300350 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	DB 540 W / 210502
6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)		7 INVENTEUR (S)	
Nom	SARRAF	Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
Prénom	Tarek	8 RAPPORT DE RECHERCHE	
Cabinet ou Société	ATOFINA	Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation) Établissement immédiat <input checked="" type="checkbox"/> ou établissement différé <input type="checkbox"/>	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		Paiement échelonné de la redevance (en deux versements) <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
Adresse	Rue 4-8 Cours Michelet LA DEFENSE 10 Code postal et ville 92 10 19 11 PARIS LA DEFENSE Pays FRANCE	9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES	
N° de téléphone (facultatif)	01 49 00 81 87	Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence): AG	
N° de télécopie (facultatif)	01 49 00 80 87	10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS	
Adresse électronique (facultatif)		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences	
Le support électronique de données est joint <input type="checkbox"/> La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe <input type="checkbox"/> Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) SARRAF Tarek	
		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI	

Compositions thermoplastiques renforcées aux chocs comprenant un polyamide et un copolymère à blocs.

5 La présente invention se rapporte au domaine des compositions thermoplastiques renforcées aux chocs, particulièrement aux compositions à base de polyamides renforcés aux chocs à l'aide d'un copolymère à blocs.

10 Les compositions thermoplastiques de l'invention sont utiles dans tous les domaines d'applications des polyamides, particulièrement dans les domaines exigeant un bon comportement thermomécanique à basse et à haute température tels que l'automobile, le sport l'isolation électrique et la protection d'appareillages électriques ou électroniques.

15 Depuis le début des années 60, de nombreux efforts ont été entrepris pour décrire des compositions de polyamides, désignés ci-après par PA à la résistance améliorée, dont résultent de nombreux brevets.

20 Il a été montré qu'une incorporation appropriée d'une phase élastomère dispersée est efficace pour fabriquer des polyamides extrêmement résistants. La stratégie consiste à disperser de petites particules dans la matrice thermoplastique, qui doit ensuite cristalliser entre les "murs" constitués par ces particules. C'est ce que l'on appelle une cristallisation dans une géométrie confinée.

25 Le renforcement aux chocs des thermoplastiques fragiles tels que les polyamides est bien connu. Les grandes méthodes générales utilisées pour modifier des thermoplastiques afin d'obtenir un ensemble de propriétés désirées telles que l'addition de polymères fonctionnels / réactifs, le greffage ou la polymérisation in situ ("reactive blending") et l'addition de copolymères greffés ou à blocs sont de manière générale applicables aux polyamides. Exception faite de la voie consistant en la réalisation de la miscibilité thermodynamique. Grâce à celle-ci, les polymères vinyliques sont notamment renforcés par ajout de copolymères à blocs comprenant un bloc polyméthacrylate de méthyle (PMMA) miscible avec la matrice thermoplastique.

30 En effet, aucun polymère n'a démontré une miscibilité suffisante avec les polyamides pour que cette voie ne s'applique.

A titre indicatif on peut citer FR 2812928 qui décrit des compositions à base de PA renforcé aux chocs par l'ajout d'un élastomère EPDM et d'un polyéthylène greffés par l'anhydride maléique.

On peut aussi citer les travaux réalisés spécifiquement avec des additifs chocs à base de PMMA ou comprenant une séquence à base de PMMA. En effet, les polyamides et les copolymères comprenant une séquence PMMA sont immiscibles. Les solutions trouvées pour résoudre ce problème sont :

- 5 ◦ un système à trois constituants, où l'agent compatibilisant est miscible à la fois avec le polyamide et avec l'additif. C'est le cas par exemple de mélanges PA / PMMA compatibilisés par des poly(éther-*bloc*-amide) (PEBAX[®] d'ATOFINA) à base poly(éthylène glycol) (PEG) (J. Mater. Sci. 1998, 33, 3729) Le bloc polyamide du PEBAX est miscible avec le PA, alors que le bloc PEG présente des interactions
10 favorables avec le PMMA.
- un système à trois constituants, où l'agent compatibilisant réagit avec le groupement terminal du PA et est miscible avec l'additif. C'est le cas de mélanges PA-6 / PMMA compatibilisés par des polymères styrène-anhydride maléique (SMA) (Polymer 1998,
39, 4985), PA-6 / core-shell avec écorce à base de PMMA compatibilisés par des SMA
15 et PA-6 / core-shell de type polymère greffé méthacrylate de méthyle-styrène-butadiène (MBS) compatibilisés par des résines époxydes à base de DGEBA ou phénoxy (Polymer1994, 35, 2764)
- Cette méthode correspond à celle que Bonner et Hope (Blackie Academic, Glasgow 1993, 46) ont appelé "addition de polymères fonctionnels / réactifs".
- 20 ◦ système sans agent compatibilisant, avec simplement réaction entre le polymère réactif (l'additif) et le PA (amine terminal). Le polymère réactif peut être par exemple un core-shell réactif (Polymer 1993, 34, 1874)

Cette méthode correspond à la fois au "greffage ou à la polymérisation *in situ*" et à "l'addition de copolymères greffés ou à blocs" d'après Bonner et Hope.

- 25 La demanderesse cherchant à mettre au point des compositions thermoplastiques à base de polyamides renforcées aux chocs par un moyen simple, peu coûteux, facile à mettre en oeuvre et ne nécessitant pas l'ajout d'agent compatibilisant a trouvé que certains copolymères à blocs bien que immiscibles avec les polyamides peuvent les renforcer efficacement.

- 30 En effet, la demanderesse a trouvé que les mélanges à base d'un polyamide et d'un copolymères à blocs ayant au moins un bloc PMMA fonctionnalisé ou non, syndiotactique à un taux supérieur à 60% et au moins un bloc à caractère élastomère présentent d'excellentes propriétés thermomécaniques bien que les constituants des mélanges soient totalement non miscibles.

Les compositions de l'invention présentent un excellent comportement mécanique à basse comme à haute température et apportent une solution efficace au problème évoqué précédemment.

5 L'adhésion interfaciale entre les phases de PA et de tribloc SBM n'est certainement pas étrangère au renforcement spectaculaire obtenu.

Il n'est pas exclu au vu de ces résultats qu'une réaction ait eu lieu entre un des blocs du tribloc SBM et les fonctions amines terminales du PA. Les réactions les plus probables sont celles avec le bloc PMMA, dans le cas où les groupements esters
10 seraient hydrolysés en acides ou transformés en anhydrides à la température élevée de mise en œuvre (250°C en consigne, résultant en une température de matière locale de 260 à 290°C), ou éventuellement avec le bloc PB, dans le cas où il ne serait pas suffisamment stabilisé. Une proportion même très faible de molécules greffées pourrait avoir des conséquences importantes sur l'adhésion interfaciale.

15 Le premier objet de l'invention est une composition thermoplastique comprenant :

- de 60 à 99 % en poids d'au moins un polyamide (I)
- de 1 à 40 % en poids d'au moins un copolymère à blocs (II)

La composition de l'invention peut comprendre en outre jusqu'à 20% en poids
20 du poids total de la composition d'un additif renforçateur aux chocs (III). La contribution totale de (II) et (III) ne doit pas dépasser 50% en poids du poids total de la composition.

La composition de l'invention comprend en outre tous les additifs nécessaires à sa stabilité et à sa mise en œuvre tels que les stabilisants thermiques et anti-UV, les
25 antioxydants, les plastifiants les agents de transformations ou « processing-aids », les agents antistatiques, les colorants et les pigments.

La composition selon l'invention peut également contenir entre 0 et 10 % en poids d'humidité.

Selon une forme préférentielle de l'invention la composition comprend

- 30
- de 80 à 98 % de (I)
 - de 2 à 30% de (II)

S'agissant des polyamides ils ont une masse moléculaire moyenne en nombre \overline{Mn} en général supérieure ou égale à 25000 et avantageusement comprise entre 40000 et 100000. Leur masse moléculaire moyenne en poids \overline{Mw} est en général

supérieure à 40000 et avantageusement comprise entre 50000 et 100000. Leur viscosité inhérente (mesurée à 20°C pour un échantillon de 5.10⁻³ g par cm³ de méta-crésol) est en général supérieure à 0,7.

A titre d'exemple de polyamides aliphatiques résultant de la condensation d'une diamine aliphatique ayant de 6 à 12 atomes de carbone et d'un diacide aliphatique ayant de 9 à 12 atomes de carbone on peut citer :

le PA 6-12 résultant de la condensation de l'hexaméthylène diamine et de l'acide 1,12-dodecanedioïque,

le PA 9-12 résultant de la condensation de la diamine en C9 et de l'acide 1,12-dodecanedioïque,

le PA 10-10 résultant de la condensation de la diamine en C10 et de l'acide 1,10-decanedioïque,

jusqu'à 3000 ppm par rapport à la quantité de polyamide et avantageusement entre 50 et 1000 ppm.

On ne sortirait pas du cadre de l'invention en utilisant un mélange de polyamides.

Avantageusement le polyamide est choisi parmi les PA-6 de BASF connus sous l'appellation ULTRAMID BS 700 ou B4 et les PA-11 et PA-12 d'ATOFINA plus connus sous BECNO, AECNO ou AESNO.

Selon l'invention le copolymère à blocs (II) répond à la formule générale suivante

Y-B-Y' dans laquelle B est un bloc à caractère élastomère, Y et Y' peuvent être de composition chimique identique ou non. Ils sont thermodynamiquement incompatibles avec le bloc B.

Le bloc B est un élastomère pouvant appartenir à la famille des polyoléfines, polyacrylates, polyurethanes polyethers tels que polyoxyéthylène ou polyoxypropylène, élastomères nitriles. Notamment le monomère utilisé pour synthétiser le bloc B élastomérique peut être un alcène tel que l'isobutylène, un acrylate ou un méthacrylate à chaîne longue tel que l'acrylate de butyle ou l'acrylate de 2-éthyl-hexyle ou un diène choisi parmi le butadiène, l'isoprène, le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2-phényl-1,3-butadiène. B est choisi avantageusement parmi les poly(diènes) notamment poly(butadiène), poly(isoprène) et leurs copolymères statistiques, ou encore parmi les poly(diènes) partiellement ou totalement hydrogénés. Parmi les polybutadiènes on utilise avantageusement ceux dont la

température de transition vitreuse, T_g , est la plus faible, par exemple le polybutadiène-1,4 de T_g (vers -90°C) inférieure à celle du polybutadiène-1,2. (vers 0°C). Les blocs B peuvent aussi être hydrogénés. On effectue cette hydrogénation selon les techniques habituelles. De préférence les blocs B sont constitués en majorité de polybutadiène-1,4.

Avantageusement la T_g de B est inférieure à 0°C et de préférence inférieure à -40°C .

Y et Y' peuvent être obtenus par la polymérisation d'au moins un monomère choisi dans le groupe contenant le styrène et les méthacrylates à chaîne courte tels que le méthacrylate de méthyle. Cependant si Y est un bloc composé majoritairement de styrène, alors Y' est différent d'un bloc composé majoritairement de styrène.

Préférentiellement Y' désigné ci-après par M est constitué de monomères de méthacrylate de méthyle ou contient au moins 50% en masse de méthacrylate de méthyle, de préférence au moins 75% en masse de méthacrylate de méthyle. Les autres monomères constituant ce bloc peuvent être des monomères acryliques ou non, être réactifs ou non. A titre d'exemples non limitatif de fonctions réactives on peut citer : les fonctions oxiranes, les fonctions amines, les fonctions anhydrides, les fonctions acides carboxyliques. Le monomère réactif peut être un monomère hydrolysable conduisant à des acides. Parmi les autres monomères pouvant constituer le bloc Y' on peut citer à titre d'exemple non limitatif le méthacrylate de glycidyle, le méthacrylate de tertio-butyle.

Avantageusement M est constitué de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) syndiotactique à au moins 60%.

Lorsque Y est de composition chimique différente de Y', comme dans le cas des exemples ci-dessous, Y est désigné par S. Ce bloc peut être obtenu par la polymérisation de composés vinylaromatiques tels que par exemple le styrène, l' α -méthyl styrène, le vinyltoluène, les vinylpyridines. La T_g de Y (ou S) est avantageusement supérieure à 23°C et de préférence supérieure à 50°C .

Le copolymère triblocs, Y-B-Y', selon l'invention est désigné par la suite par S-B-M.

Selon l'invention le S-B-M a une masse molaire moyenne en nombre qui peut être comprise entre 10000 g/mol et 500000 g/mol, de préférence comprise entre 20000 et 200000 g/mol. Le tribloc SBM avantageusement a la composition suivante exprimée en fraction massique, le total étant 100% :

M : entre 10 et 80% et de préférence entre 15 et 70%.

B : entre 2 et 80% et de préférence entre 5 et 70%.

S : entre 10 et 88% et de préférence entre 5 et 85%.

Selon l'invention le SBM peut contenir au moins un dibloc S-B dans lequel les
5 blocs S et B ont les mêmes propriétés que les blocs S et B du tribloc S-B-M. Ils sont
constitués des mêmes monomères et éventuellement comonomères que les blocs S et
les blocs B du tribloc S-B-M .

Le dibloc S-B a une masse molaire moyenne en nombre qui peut être
comprise entre 5000 g/mol et 500000 g/mol, de préférence comprise entre 10000 et
10 200000 g/mol. Le dibloc S-B est avantageusement constitué d'une fraction massique
en B comprise entre 5 et 95% et de préférence entre 15 et 85%.

Le mélange de dibloc S-B et de tribloc S-B-M est désigné ci-après SBM. Ce
mélange comprend avantageusement entre 5 et 80% de dibloc S-B pour
respectivement de 95 à 20% de tribloc S-B-M.

15 Un avantage de ces compositions à blocs, SBM, est qu'il n'est pas nécessaire
de purifier le S-B-M à l'issue de sa synthèse. Autrement dit, le composant (II), selon la
présente invention peut très bien être un mélange de diblocs S-B et de triblocs S-B-M.

S'agissant du composé III il est choisi parmi les élastomères et additifs chocs
ces produits sont connus en eux mêmes, ils sont décrits par exemple dans ULLMAN'S
20 ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY, 5e édition Vol A 23 pages 255-261,
le contenu étant incorporé dans la présente demande.

Les additifs préférés sont ceux décrits dans les exemples.

lorsque les SBM portent des fonctions réactives, celles-ci sont, de préférence portées
pas le bloc M et introduites à la hauteur de 20 % en mole par rapport à M .

25 La composition de l'invention peut être utilisée telle quelle pour la réalisation
d'objets par injection, extrusion, soufflage ou moulage.

La composition selon l'invention peut aussi être utilisée comme constituant de
matériaux composites en combinaison avec des fibres de verre, fibres de carbone ou
autres dérivés du carbone, fibres métalliques ou fibres textiles. Elle peut être aussi
30 utilisée dans la réalisation d'alliages polymères tels que polyamide/polyoléfine
(orgalloy).

Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

Exemples :**Composés**

Les produits suivants sont utilisés dans les exemples :

- 5 Polyamide : le polyamide 12 d'ATOFINA (PA-12_v)

$$M_n = 24.4 \text{ kg/mol} \quad M_w/M_n = 2.35$$

$$\text{Indice d'amine} = 0.028 \pm 0.003 \text{ meq/g}$$

- 10 La distribution de masse est déterminée par chromatographie à perméation de gel sur un appareil GPC haute température du type Waters 150-C ALC/GPC avec l'alcool benzylique à 130°C comme éluant. Préalablement à la mesure, le polyamide est solubilisé 4 heures à 130°C.

Le dosage des fins de chaînes NH₂ est réalisé par potentiométrie. L'échantillon est dissous dans du *m*-crésol à chaud (120°C). Le dosage potentiométrique est réalisé sur un appareil Pot DL40, à 60°C. L'écart-type est calculé sur 2 mesures.

- 15 • Lotader 4700 (Atofina) : contient $29.5 \pm 3.0 \%$ d'acrylate d'éthyle et $1.3 \pm 0.2 \%$ d'anhydride maléique, le reste étant du polyéthylène (PE)

$$M_n = 16.2 \text{ kg/mol}$$

$$M_w / M_n = 5.8$$

$$\text{MFI} = 6 \text{ à } 8 \text{ g/10 min}$$

- 20 1 à 2 % de cristallinité (DSC)

synthétisé par polymérisation radicalaire à haute pression.

- EPRm Exxelor™ VA 1801 (Exxon) : rapport éthylène / propylène 70/30
0.7% d'anhydride maléique en-masse
25 MFI (230°C, 10 kg) = 9 g/10 min
T_g = -42°C (DSC).

- SBM-00.17 : Composition S/B/M : 32,4/36/31,6

$$M_n(\text{PS}) = 21.9 \text{ kg/mol}$$

30 $M_w / M_n (\text{PS}) = 1.5$

3% PS dans SB

31% SB dans SBM.

- SB[MA]-237 : $S_{34}B_{31}[M_{34}A_1]$
 $M_n(PS) = 23.3 \text{ kg/mol}$
 $M_w / M_n (PS) = 1.17$
 3% PS dans SB
 28% SB dans SBM.

Mise en œuvre et composition des mélanges :

Les produits utilisés sont sous forme de granulés. Le copolymère à blocs SB[MA]-237 initialement sous forme de grumeaux issus de leur précipitation suite à la synthèse a donc été fondu à 150°C sur une calandre Lescuyer à deux rouleaux, puis granulé. Les produits sont étuvés pendant 8 heures sous vide à 80°C.

Les mélanges ont été réalisés sur une extrudeuse co-rotative Werner 30, avec le profil de vis 52A3, un profil de température plat à 250°C, un débit de 10 kg/h et une vitesse de rotation des vis de 300 t.p.m., puis granulés.

Le tableau 1 résume les compositions des mélanges préparés. Les exemples 1 à 5 sont des exemples témoins hors invention. Les exemples 6 à 8 sont des exemples selon l'invention.

Produits	1	2	3	4	5	6	7	8
PA-12 _v	100	90	80	90	80	90	80	80
Lotader 4700		10	20					
EPR _m VA1801				10	20			
SBM-00.17						10	20	
SB[MA]-237								20

Tableau 1. Composition des mélanges réalisés

Tests de caractérisation et résultats :

Préparation des éprouvettes pour les mesures de flexion 3 points et de choc Charpy

Les différentes conditions expérimentales de préparation des barreaux utilisés par la suite pour les mesures de flexion 3 points et de choc Charpy sont décrites ci-dessous :

Des barreaux de dimensions 80 x 10 x 4 mm³ sont obtenus par injection des granulés dans une presse Battenfeld 800 CDC. La vitesse de rotation des vis est de 130 t.p.m. et les températures d'injection sont de 250/270°C.

5 **Module flexion 3 points**

Les mesures du module flexion 3 points (norme ISO 178:93) des éprouvettes décrites précédemment sont réalisées à 23°C sur un dynamomètre robotisé Zwick 1465. La vitesse d'essai est de 2 mm/min, avec un extensomètre capteur déplacement, une cellule de mesure de 1000 N et une portée de 64 mm.

10 **Choc Charpy (éprouvettes entaillées)**

Les éprouvettes décrites précédemment sont entaillées par paquets de 20 à l'aide d'un appareil Notch Vis de CEAST afin d'avoir une profondeur sous entaille de 8 mm. Elles sont ensuite conditionnées pendant au moins 18 heures dans une pièce régulée à 23°C et avec un taux d'humidité de 50 %, avant d'être placées pendant au moins 30 minutes à la température de l'essai désiré, c'est-à-dire 23, 0, -10, -20, -30 ou -40°C.

Pour toutes les exemples, les mesures de choc Charpy sont effectuées conformément à la norme ISO 179-1 / 1eA sur un appareil de test choc Zwick Z 5102 numérique, muni de pendules d'énergie respective 1, 2 et 4 J (normés, vitesse 2.9 m/s). L'énergie corrigée de la part de frottement, E, absorbée par le pendule lors du choc, est directement reliée à la résilience Res par la relation : $Res = \frac{E}{e.b}$, où e est l'épaisseur de l'éprouvette et b la largeur sous entaille.

Analyse mécanique dynamique (DMA)

Les mesures de DMA ont été réalisées sur un appareil DMA 2980 de TA Instruments. Les échantillons utilisés sont des demi-barreaux de choc de dimensions 40 x 10 x 4 mm³. Le mors de flexion encastrée double est utilisé dans le mode de flexion encastrée simple, avec une longueur utile entre les mors de 18 mm. Toutes les mesures ont été effectuées à la fréquence de 1.6 Hz et avec une amplitude d'oscillation de 40 µm. Des points de mesure ont été enregistrés de -140 à 180°C avec un échauffement par paliers d'incrément 3°C. Les modules de conservation dynamique et de perte E' et E'', ainsi que la tangente de l'angle de phase $\tan \delta = E''/E'$ des échantillons sont mesurés.

RESULTATS

Résultats de DMA

Les Figures I-a et I-b (annexe 1) montrent respectivement les courbes du module de conservation dynamique E' et de $\tan \delta$ en fonction de la température (T) des échantillons de composition 80/20, comparées à celles du PA-12_v pur.

Les températures de transition vitreuse déterminées par DMA sont résumées dans le Tableau 2.

	PB	EPRm	Lotader	PA	PS	PMMA
PA-12 _v (exemple 1)	-	-	-	61	-	-
PA-12 _v / Lotader 4700 80/20 (exemple 3)	-	-	-35	61	-	-
PA-12 _v / EPRm VA1801 80/20(exemple 5)	-	-44	-	61	-	-
PA-12 _v / SBM-00.17 80/20(exemple 7)	-83	-	-	61	106	130
PA-12 _v / SB[MA]-237 80/20 (exemple 8)	-77	-	-	58	106	127

Tableau 2. T_g (°C) déterminée par DMA (courbes $\tan \delta$)

A noter tout d'abord que le pic observé à -60°C sur les courbes $\tan \delta$ correspond à la transition β du PA-12_v.

Comme le taux de PMMA dans le copolymère à blocs SB[MA]-237 est faible, sa température de transition vitreuse ne peut pas être observée par DMA.

Il n'y a pas de décalage significatif de la valeur de T_g du PA dans les mélanges par rapport au PA pur et des différents constituants des copolymères à blocs entre les mélanges concernés. Cela indique qu'il n'y a de miscibilité entre aucun des constituants considérés.

Le module à 23°C du PA modifié par 20% de SBM ou de SB[MA] est légèrement plus faible que celui du PA pur, alors que les modules des étalons sont nettement diminués. A 90°C , la valeur du module du PA modifié par 20% de SBM ou de SB[MA], jusqu'alors proche de celle du PA pur, chute pour atteindre celle des étalons avec 20% de Lotader ou d'EPR maléisé, à 130°C environ. Ce phénomène se produit au moment où la température atteint les T_g du PS et du PMMA, illustrant l'intérêt des phases rigides de SBM.

Module flexion 3 points

- 5 Le Tableau 3 présente les modules flexion 3 points à 23°C et les MFI (235°C, 2.16 kg) d'échantillons de PA-12_v extrudé seul et de mélanges extrudés du PA-12_v avec 10 ou 20% de modifiant choc.

	Module flexion 3 points (MPa)	MFI (g/10min)
PA-12 _v (exemple 1)	1283 ± 8	2.4 ± 0.1
PA-12 _v / Lotader 4700 90/10 (exemple 2)	1086 ± 71	1.1
PA-12 _v / Lotader 4700 80/20(exemple 3)	861 ± 66	0.5
PA-12 _v / EPRm VA1801 90/10(exemple 4)	1083 ± 21	1.3
PA-12 _v / EPRm VA1801 80/20 (exemple 5)	896 ± 18	0.6
PA-12 _v / SBM-00.17 90/10(exemple 6)	1237 ± 40	1.4
PA-12 _v / SBM-00.17 80/20(exemple 7)	1173 ± 7	0.4
PA-12 _v / SB[MA]-237 80/20(exemple 8)	1233 ± 10	0.3

Tableau 3. Module flexion 3 points à 23°C

10

L'évolution du module de flexion de ces différents mélanges en fonction du taux de modifiant choc est représentée dans la Figure 2 (annexe2).

A noter tout d'abord que les mesures du module de flexion sont en accord avec les mesures du module à 23°C en DMA.

15

Le produit réactif SB[MA] donne le module de flexion le plus élevé des modifiants choc à 20% dans le PA-12_v. Alors que les mélanges étalons entraînent une diminution quasi-linéaire très nette du module de flexion par rapport au PA pur avec l'augmentation du taux de modifiant choc (chute de 30% pour 20% de modifiant choc), l'addition de copolymères à blocs au PA ne mène qu'à une faible diminution du module de flexion (moins de 9% pour 20% de copolymère à blocs), qu'ils soient réactifs ou non.

20

Propriétés de résistance au choc Charpy entaillé

Il existe quatre types de défaillance suite à un choc :

- ♦ C = Rupture complète : rupture dans laquelle l'éprouvette se sépare en au moins deux morceaux.
- 5 ♦ H = Rupture charnière : rupture incomplète telle que les deux parties de l'éprouvette tiennent seulement ensemble par une couche mince périphérique en forme de charnière ayant une faible rigidité résiduelle.
- ♦ P = Rupture partielle : rupture incomplète qui ne correspond pas à la définition de la rupture charnière.
- 10 ♦ N = Sans rupture : dans le cas où il n'y a pas de rupture, l'éprouvette est seulement pliée et entraînée entre les blocs supports, avec blanchissement éventuel dû à la contrainte.

Le Tableau 4 présente les propriétés de choc Charpy d'échantillons de PA-12_v extrudé seul et de mélanges extrudés du PA-12_v avec 10 ou 20% de modifiant choc.

15

	23°C	0°C	- 10°C	- 20°C	- 30°C	- 40°C
PA-12 _v (exemple 1)	11.1 ± 0.8 (C)	8.6 ± 0.3 (C)		7.4 ± 0.2 (C)		7.7 ± 0.2 (C)
PA-12 _v / Lotader 4700 90/10(exemple 2)	37 ± 5 (P/H)	24 ± 4 (C)	22 ± 3 (C)	17 ± 2 (C)	14.0 ± 0.9 (C)	11.2 ± 0.9 (C)
PA-12 _v / Lotader 4700 80/20(exemple 3)	73 ± 12 (P)	79 ± 3 (P)	54 ± 5 (P/H)	29 ± 1 (H/C 4/1)	18 ± 2 (C)	13.5 ± 0.2 (C)
PA-12 _v / EPRm VA1801 90/10(exemple 4)	53 ± 10 (P)	37 ± 8 (H)	38 ± 5 (C)	24 ± 5 (C)	27 ± 9 (C)	12.7 ± 0.5 (C)
PA-12 _v / EPRm VA1801 80/20(exemple 5)	60 ± 11 (P)	50 ± 4 (P)	55 ± 6 (P/H)	47 ± 10 (P/H)	28 ± 4 (C)	24 ± 4 (C)
PA-12 _v / SBM-00.17 90/10(exemple 6)	80 ± 2 (P)	22 ± 1 (C)	21.0 ± 0.8 (C)	20.2 ± 0.5 (C)	20.4 ± 0.7 (C)	19.5 ± 0.7 (C)
PA-12 _v / SBM-00.17 80/20(exemple 7)	110 ± 3 (P)	103 ± 1 (P)	99 ± 4 (P)	95 ± 3 (P)	85 ± 2 (P)	37 ± 1 (C)
PA-12 _v / SB[MA]-237 80/20(exemple 8)	53 ± 2 (P)	63 ± 1 (P)	60 ± 2 (P)	52 ± 1 (P)	23 ± 2 (C)	22.7 ± 0.7 (C)

Valeur de la résilience en kJ/m² (entre parenthèses le type de rupture)

Moyenne et écart-type sur 10 mesures à 23 et -40°C et sur 5 mesures à 0, -10, -20 et -30°C

20

Tableau 4. Propriétés de choc Charpy des échantillons de la série 3

La Figure 3 (annexe 2) représente les courbes de choc Charpy pour ces différents mélanges extrudés comparés au PA-12_v extrudé.

Il faut tout d'abord noter que les écarts-types sont beaucoup plus faibles pour les mélanges avec SBM et SB[MA] que pour ceux avec Lotader et EPRm.

5 Le copolymère SBM mène de loin au meilleur renforcement à 20% dans le PA-12_v, avec une transition ductile-fragile comprise entre -40 et -30°C, et les valeurs de résilience les plus élevées de la série sur toute la gamme de températures étudiée (entre -40 et 23°C).

10 A 10% de SBM dans le PA, la température de transition ductile-fragile se situe entre 0 et 23°C, avec une valeur de résilience à 23°C comparable à celle avec 20% de Lotader et meilleure que celle avec 20% d'EPRm.

Le produit réactif SB[MA] à 20% dans le PA-12_v est équivalent à 20% d'EPRm sur toute la gamme de températures, avec une transition ductile-fragile comprise entre -30 et -20°C.

15 Les clichés TEM des mélanges 80/20 PA-12_v / Lotader 4700 et PA-12_v / EPRm VA1801 marqués à l'acide phosphotungstique et PA-12_v / SB[MA]-237 et PA-12_v / SBM-00.17 marqués à OsO₄ sont reportés dans les Figures V-6a-d. Les particules de Lotader 4700, EPRm VA1801 et SB[MA]-237 dans la matrice de polyamide ne dépassent pas 400 nm, alors que les particules de SBM-00.17 vont
20 jusqu'à atteindre 1.6 µm.

Le mélange avec le copolymère à blocs SBM obtenu à 260-290°C offre de loin la meilleure résistance au choc ainsi que le meilleur compromis "choc / module / fluidité" (Figure 4 , annexe 3).

REVENDICATIONS

1. Composition thermoplastique à base de polyamide renforcé aux chocs comprenant :
 - 5 I) de 60 à 99 % en poids du poids total de la composition d'au moins un polyamide(I),
 - ~~II) de 1 à 40 % en poids du poids total de la composition d'au moins un~~
 - copolymère à blocs (II) comprenant un bloc polyméthacrylate de méthyle,
 - 10 III) de 0 à 20 % en poids du poids total de la composition d'au moins un additif choc ,
 - le total de (II) et (III) ne dépassant pas 50 % en poids.
2. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce qu'elle comprend préférentiellement :
 - de 70 à 98 % en poids de (I)
 - 15 de 2 à 30% en poids de (II).
3. Composition selon la revendication 1 ou 2 caractérisée en ce que le polyamide (I) est au moins un polyamide choisi dans le groupe contenant les polyamides 4, 6, 10, 11, 12, 4-6, 6-9, 6-10, 6-12, 12-12.
4. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que le copolymère à
 - 20 blocs II répond à la formule générale suivante Y-B-Y' dans laquelle :
 - B est un bloc élastomère, thermodynamiquement incompatible avec les blocs Y et Y',
 - Y et Y' ont ou n'ont pas la même composition chimique entre eux,
 - au moins l'un des deux blocs Y, Y' est partiellement ou entièrement
 - 25 constitué de polyméthacrylate de méthyle syndiotactique à un taux supérieur à 60%.
5. Composition selon la revendication 4 caractérisée en ce que B est obtenu par la polymérisation d'au moins un monomère choisi parmi le butadiène, l'isoprène, le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2-phényl-1,3-butadiène.
- 30 6. Composition selon la revendication 5 caractérisée en ce que B est obtenu par la polymérisation du butadiène.
7. Composition selon la revendication 3 caractérisée en ce que Y et Y' sont obtenus par la polymérisation d'au moins un monomère choisi parmi le styrène,

et, les méthacrylates d'alkyle à chaîne courte tels que le méthacrylate de méthyle.

8. Composition selon la revendication 7 caractérisée en ce que Y est un bloc constitué majoritairement de styrène et que Y' est un bloc constitué majoritairement de méthacrylate de méthyle syndiotactique à un taux supérieur à 60 %.
9. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que l'additif choc est choisi dans le groupe contenant les élastomères tels que les EPDM ou les polyoléfines élastomères.
10. Utilisation pour la réalisation de matériaux composites polyphasés d'une composition selon l'une des revendications 1 à 9 en combinaison avec au moins un composé choisi parmi les fibres telles que fibres de verre, fibres de carbone ou autres dérivés du carbone, fibres métalliques ou fibres textiles.
11. Utilisation pour la réalisation d'alliages polymères d'une composition selon l'une des revendications 1 à 9 en combinaison avec au moins un composé choisi parmi les polyamides et les polyoléfines.
12. Utilisation pour la réalisation d'objets par les techniques de transformation de matériaux thermoplastiques telles que l'injection, l'extrusion, le soufflage ou le moulage d'une composition selon l'une des revendications 1 à 9.
13. Matériaux composites polyphasés obtenus selon la revendication 10.
14. Alliages polymères obtenus selon la revendication 11.
15. Objets selon la revendication 12.

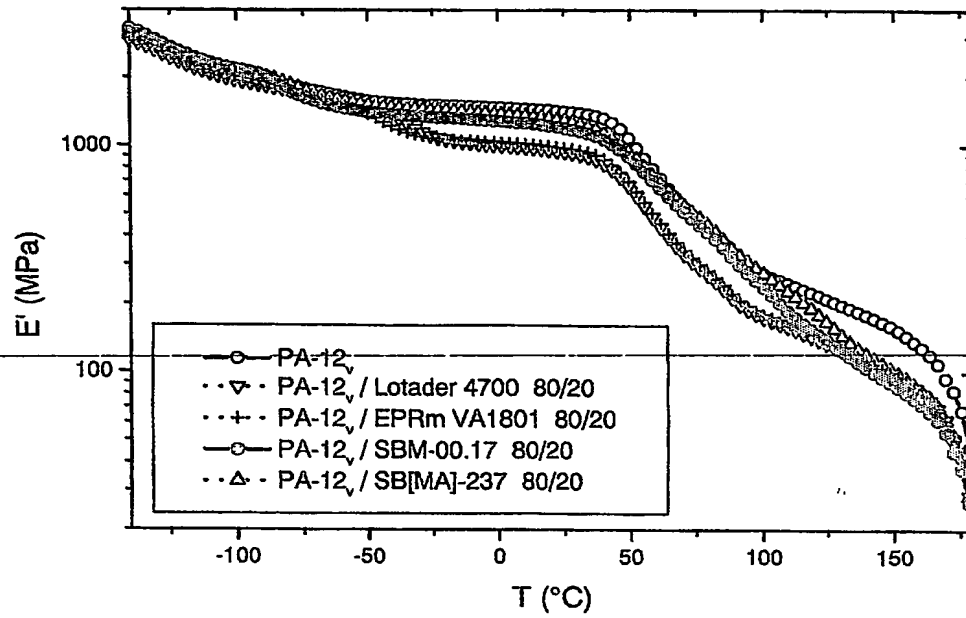
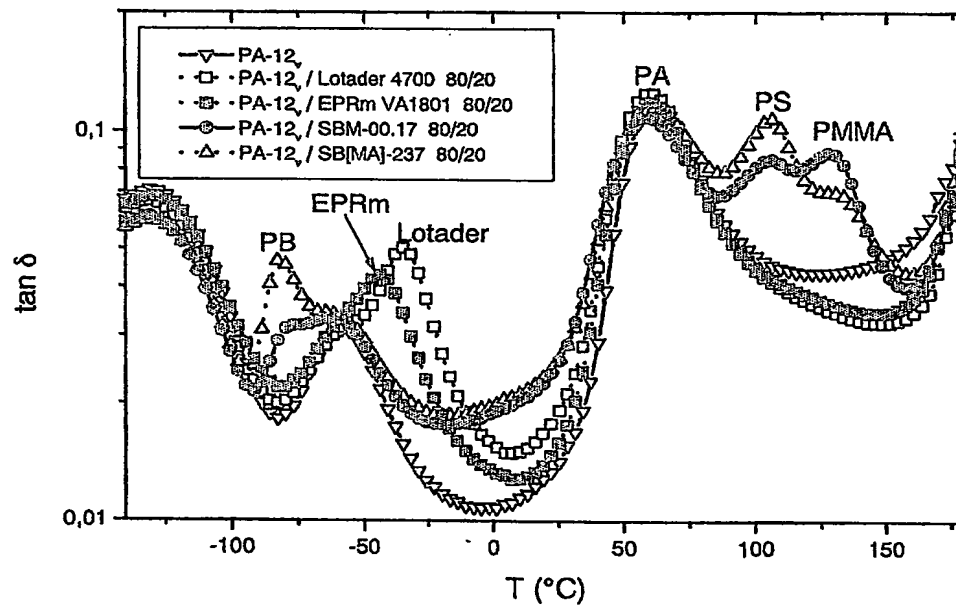


Figure 1-a. Variation du module de conservation dynamique E' en fonction de la température pour différents échantillons de la série 3



5 Figure 1-b. Variation de $\tan \delta$ en fonction de la température pour différents échantillons de la série 3

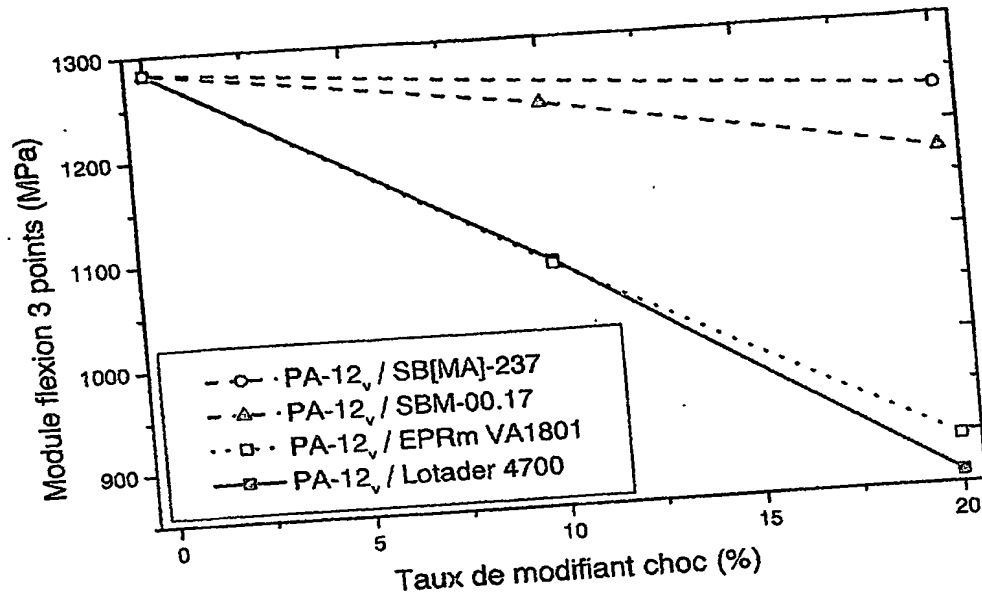


Figure 2. Courbes d'évolution du module flexion 3 points des différents mélanges de la série 3 en fonction du taux de modifiant choc

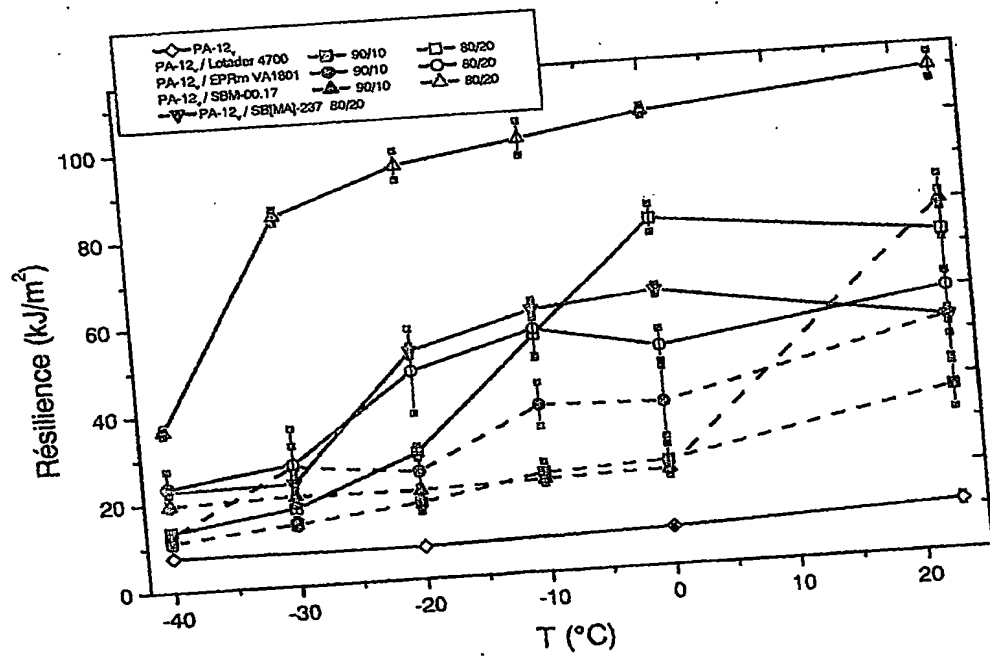


Figure 3. Courbes de choc Charpy des échantillons de la série 3

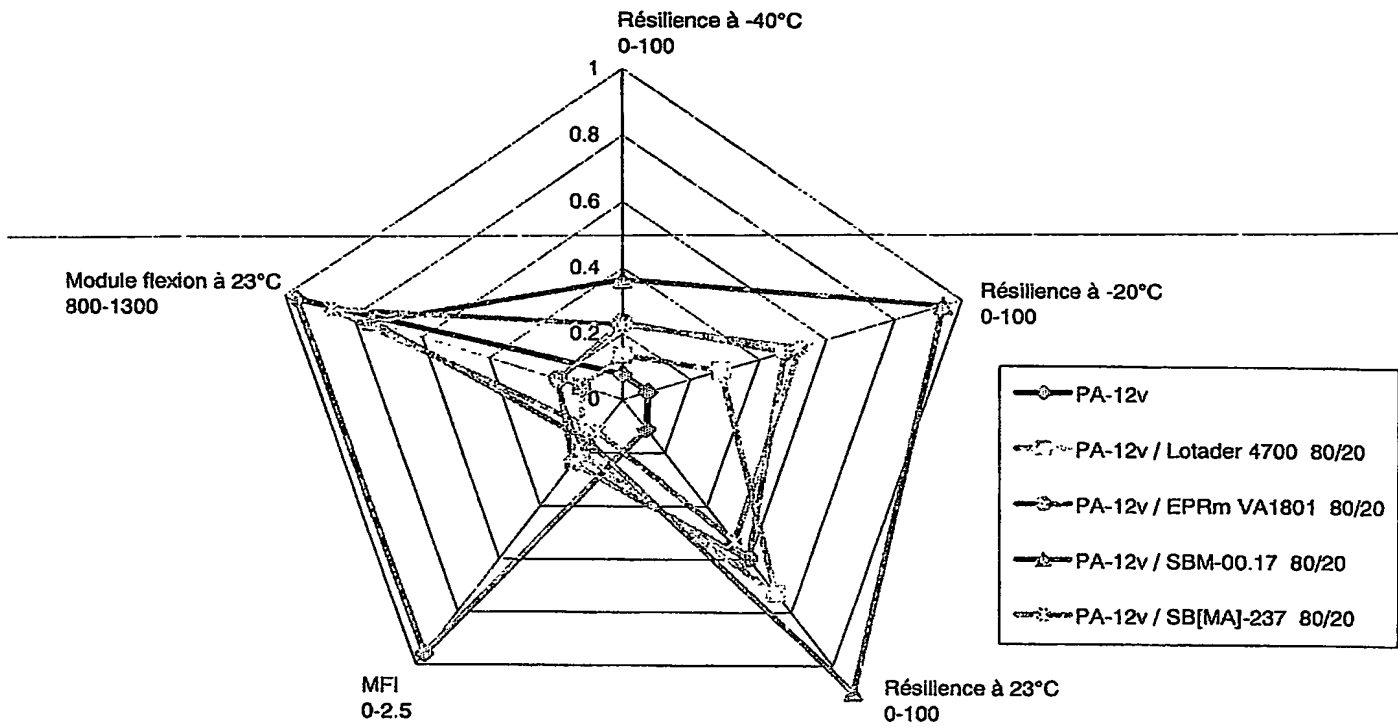


Figure 4. Corrélation entre les différentes propriétés (module de flexion, MFI, résiliences à -40, -20 et 23°C) des mélanges PA-12_v / modifiant choc 80/20

5

10

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

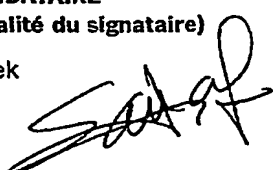
DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1../2..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)		AM 1914/TS
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) COMPOSITIONS THERMOPLASTIQUES RENFORCEES AUX CHOCS COMPRENANT UN POLYAMIDE ET UN COPOLYMERE A BLOCS.		
LE(S) DEMANDEUR(S) : ATOFINA		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
<input checked="" type="checkbox"/> 1	Nom	LEIBLER
	Prénoms	Ludwik
Adresse	Rue	29 Avenue de Lamballe
	Code postal et ville	75016 PARIS
Société d'appartenance (facultatif)		
<input checked="" type="checkbox"/> 2	Nom	COURT
	Prénoms	François
Adresse	Rue	Village de l'Eglise
	Code postal et ville	27470 FONTAINE L'ABBE
Société d'appartenance (facultatif)		
<input checked="" type="checkbox"/> 3	Nom	REBIZANT
	Prénoms	Valéry
Adresse	Rue	169 Boulevard Brune
	Code postal et ville	75014 PARIS
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) SARRAF Tarek 		

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2../2..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)		AM 1914/TS
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0300360
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)		
COMPOSITIONS THERMOPLASTIQUES RENFORCEES AUX CHOCS COMPRENANT UN POLYAMIDE ET UN COPOLYMERE A BLOCS.		
LE(S) DEMANDEUR(S) :		
ATOFINA		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1 Nom		ABETZ
Prénoms		Volker
Adresse	Rue	Tegernseeweg 11a
	Code postal et ville	91111 D-95445 BAYREUTH (Allemagne)
Société d'appartenance (facultatif)		
2 Nom		TOURNILHAC
Prénoms		François
Adresse	Rue	55 Rue de Charonne
	Code postal et ville	75011 PARIS
Société d'appartenance (facultatif)		
3 Nom		NAVARRO
Prénoms		Christophe
Adresse	Rue	Le Baroun 12
	Code postal et ville	64520 BIDACHE
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) SARRAF Tarek		